## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

60-221338

(43)Date of publication of application: 06.11.1985

(51)Int.CI.

C03C 3/068 C03C 3/072 C03C 3/095 C03C 3/108 C03C 3/115 C03C 3/15 C03C 3/19 C03C 3/23 C03C 4/00

(21)Application number : 59-074559

(71)Applicant : OHARA INC

(22)Date of filing:

12.04.1984

(72)Inventor: INOUE SATOSHI

### (54) OPTICAL GLASS

## (57) Abstract:

PURPOSE: To obtain optical glass causing hardly devitrification, having high hot- formability and low transition point by composing a special compsn. consisting of B2O3-La2O3-Y2O3-RIIO-Li2O system glass.

CONSTITUTION: The optical glass consists of by wt% 1W50 B2O3, 0W45 SiO2, 20W60 B2O3+SiO2, 1W52 La2O3, 0.1W20 Y2O3, 0W15 MgO, 0W30 CaO, 0W40 SrO, 0W50 BaO, 0W40 ZnO, 0W30 PbO, 1W60 MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO+ PbO, 0.5W15 Li2O, each 0W10 ZrO2, and Na2O+K2O+Cs2O, each 0W30 Nb2O5 and Ta2O5, each 0W20 WO3, GeO2, HfO2, Ca2O3, In2O3, TiO2, each 0W15 Al2O3 and P2O5, 0W35 Gd2O3, 0W2 As2O3 and/or Sb2O3, and 0W2 (expressed in terms of F) fluoride replacing a part or whole of at least one oxide of above—described metal elements. The optical glass has 1.62W1.85 refractive index and 35W65 Abbe's number.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑲ 日本国特許庁(JP)

## ⑪特許出願公開

# <sup>®</sup> 公 開 特 許 公 報 (A) 昭60 - 221338

<pre>⑤Int.Cl.*</pre>		識別記号	庁内整理番号		❸公開	昭和60年(	198	5)11月6日
C 03 C	3/068 3/072 3/095 3/097 3/108 3/115 3/15 3/19 3/23 4/00		6674-4G 6674-4G 6674-4G 6674-4G 6674-4G 6674-4G 6674-4G 6674-4G 6674-4G	審査請求	未請求	発明の数	1	(全7頁)
						303	_	\/

❷発明の名称 光学ガラス

②特 願 昭59-74559 ②出 願 昭59(1984)4月12日

⑩発 明 者 井 上 敏 相模原市上灣3125-13 ⑪出 願 人 株式会社 小原光学硝 相模原市小山1丁目15番30号 子製造所

#### 奶 細 登

- 1.発明の名称 光学ガラス
- 2 . 特許請求の範囲
- (1) 瓜頭%で、B2O3 1~ 50 %、SiO2 0~ 45 % ただし、B20a+ SiO2 20~60%、La203 1~52%、 Y203 0.1~20%, MgO 0~15%, CaO 0~30%, SrO 0~40%. BaO 0~50%. 2nO 0~40%. PbO 0~30%. ただし、MgO + CaO + SrO + BaO + 2n0 + Pb0 1 ~ 60%, Li20 0.5 ~ 15%. 2r02 0~10%, Nb205 0~30%, WO3 0~20%, Al20s 0 ~ 15%, GeO2 0~20%, H102 0~20%. Ta 2 0 5 0 ~ 30%. Cd 20 3 0 ~ 35%. Ca 2 0 3 0 ~ 20 %, In 203 0 ~ 20%, P205 0~ 15%, TiO2 0~ 20 %. Na 20 + K20 + Cs20 0 ~ 10%. As2 03 および/または Sbz03 0 ~2 %および上記各金 屈元素の1種または2種以上の酸化物の1部また は全部と置換した那化物のFとしての合計 0~20 %を含有することを特徴とする光学ガラス。 (2) La 203 が 1~45%であることを特徴とする

特許請求の範囲第1項記載の光学ガラス。

- (3) Li20 が 1.1~15%であることを特徴とする 特許請求の範囲第1項ないし第2項のいずれかに 記載の光学ガラス。
- (4) MgO + CaO + SrO + BaO + 2nO + PbO が 5.1 ~ 60% であることを特徴とする特許請求の施 囲화 1 項ないし第 3 項のいずれかに記載の光学ガラス。

## 3 . 発明の詳細な説明

従来から、上記光学仮数を有する光学ガラスとしては、B203 および Lo203を主成分とした種々のガラスが知られている。たとえば、B203 - Si02-Lo203 - B00 - Zr02系、B203 - Lo203 - Gd203 - R<sup>11</sup>0 および/または A1203系 (R<sup>11</sup>0 = 2価金属酸化物)、B203 - Si02 - Lo203 - Y203 - 2r02 -

特開昭60-221338(2)

Ta20s 系および B203 - SiO2 - La203 - Y203-2rOz - 2nO系等のガラスが、それぞれ特開昭 51-34914 号、特别昭48-61517号、特公昭52-48609号 および特開昭55-118841 号等の名公報において 提案されている。しかし、これらのガラスは、い ずれも、有害成分の排除や耐失活性の改善等に重 点がおかれているだけであり、熱間成形性の改善 については、配慮がまったくなされていない。こ のため、この種のガラスは、全般に転移温度(以 下、Tgという) が高く、また高屈折低分散性の 優れたものはこの傾向が強くみられる。そのうえ. これらのガラスのうち Gd2O3や Ta2Osを使用する 系のものは、原料コストが非常に高く不利である。 一般にTgの値は、ガラスの熱間成形性の難易度 を左右する大きな要因となっているが、軟化ガラ スをプレス成形する場合、プレス金型は、Tg近 労の高温にさらされるため、ガラスのTgが高い ほどその表面が酸化や金属組織の変化等を生じて、 急速に劣化し、舞命が短かくなりやすい。上記問 題点の解決手段として、 企型の材料や構造等に関

する技術が知られているが、これらは、経路的不 利を伴ないやすい。

そこで、所望の光学特性および耐失透性等を 維持しつつ、低丁 g 特性を付与して熱開成形性を 改容したガラスが製製されている。

水発明は、上記の実状にかんがみてなされたもので、その目的は、屈折率 ( nd ) =  $1.62 \sim 1.85$ 、フッペ数 ( Vd ) =  $35 \sim 65$ の範囲の光学恒数と大量生産し得るに十分な失透に対する安定性 ( 耐失透性 ) とを維持させつつ、低Tg特性を付与した光学ガラスを提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため試験研究を重ねた結果、特定組成範囲の  $B_2O_3$  -  $La_2O_3$  -  $Y_2O_3$  -  $R^{11}O$  -  $Li_2O$  系において、上記所望の光学恒数と優れた耐失透性とを維持させつつ、一段と低い T 8 を付与し得るガラスが存在することを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明にかかる光学ガラスの組成の 特徴は、特許請求の範囲に記載のとおり、重量% で、 B20a 1 ~50%. SiOz 0~45%

ただし、B203 + Si02 20~60%、La203 1 ~52%、Y203 0.1 ~20%、HgO 0~15%、CaO 0~30%、S1O 0~40%、BaO 0~50%、ZnO 0~40%。PbO 0~30%、ただし、HgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + PbO 1 ~60%、Li20 0.5 ~15%、ZrO2 0~10%、Nb205 0~30%、WO3 0~20%、Al203 0~15%、Ge20 0~20%、HfO2 0~20%、Ta205 0~30%、P205 0~15%、Ga20x0~20%、Nb205 0~15%、Ti02 0~20%、Nb205 0~15%、Ti02 0~20%、Nb205 0~20%、Al203 0~25%、Ga20x0~20%、Nb20 + K2O + C520 0~10%、As203 および/または Sb205 0~2% および上記名金属元素の1 種または2種以上の酸化物の1部または全部と置換した那化物のFとしての合計 0~20%を含有することにある。

これを要するに、本発明による B203 - La203-Y203 - R<sup>B</sup>0 - Li20 系ガラスは、上記目的達成に当り、B203 - La203 - R<sup>B</sup>0 - 系ガラスに、様々の成分中、とくに Y203 および Li20 の2成分を組合せれ作させることがきわめて重要であるという 従来技術にない知見にもとづいて構成されている 点に特徴がある。

つぎに、上記のとおり、名成分の組成範囲を限 足した理由について述べる。

本発明の光学ガラスにおいて、B203と Si02 成分は、ガラス形成成分として働くが、そのうち、B203 成分の量が、1 %未満であるとガラスの失透傾向が増大し、また50%を超えると B203 成分の御発により均質なガラスを得難くなる。また、Si02 成分の量が、45%を超えると Si02 原料のガラス中への溶解性が懸化し、均質なガラスを得難くなる。さらに、B203成分と Si02 成分の合計量は、ガラスの失透防止のため20%以上必要であり、このため B203 の量が20%未満の場合は、 Si02 成分が必要となる。また、これらの成分の合計量が60%を超えると目標の光学恒数を執持できなくなる。

La 20s 成分は、所期の光学恒数をガラスに与えるのに有効な成分であるが、1%未満では目標の光学恒数を維持しがたくなる。また La 20s成分は、52%まで含有させることができるが、45%以下で

特開昭60-221338(3)

あると、一段と、耐失透性に優れたガラスが得られるので好ましい。Y203成分は、本発明のガラスにおいて、良好な耐失透性を維持しつつ、Li20成分の大幅な導入を可能にする効果があることをみいだすことができた重要な成分であるが、その遊が、0.1 %未満では、その効果が十分でなく、また、その最が20%を超えると、ガラスは逆に失透傾向が増大する。

HgO. CaO、SrO、BaO、ZnO および PbOの各成分は、ガラスの耐失透性や均質性を向上させる効果があるが、これらの成分のうち、HgO および CaO は、それぞれ、15%および30%を超えるとガラスの失透傾向が増大し、また SrO、BaO、ZnO および PbOは、それぞれ40%、50%、40%および30%を超えるとガラスの化学的耐久性が悪化する。ただし、これら2価金属酸化物成分の上配諸効果を得るためには、これらの成分の1種または2種以上を合計量で少なくとも1%、好ましくは、5.1%以上含有させることが必要である。しかし、これらの成分の最が60%を超えるとガラスの化学

的耐久性が著しく悪化する。

Li20 成分は、前述のとおり、Y203成分との共存下において、ガラス中に広範囲に安定して含有させることができ、また、Tgを著しく低下させることができるので、本発明のガラスにおいて重要な成分であるが、その量が 0.5%以上であると上記の効果が顕著となるが、より十分な効果を得るためには、1.1 %以上含有させることが好ましい。しかし、その量が 15 %を超えると失透傾向が増大する。

下記の成分は、本発明のガラスに不可欠ではないが、ガラスの光学恒数の調整、耐失透性または 化学的耐久性等の改善のため、必要に応じ添加することができる。

すなわち、2r02、Nb2Os 、WOs および Al2Osの 各成分は、ガラスの安定化や化学的例久性向上の ために有効であるが、これらの最が、それぞれ 10%、30%、20%および15%を超えると、逆にガ ラスは失張しやすくなる。

GeO2, HfO2, Te 2O5, Gd2O5, Ge2O3 および

In20a のお成分は、ガラスを安定化させるのに有効であり、ガラスの筋特性を損なうことなく、それぞれ、20%、20%、30%、35%、20%および20%まで含有させることができる。

P20s 成分は、ガラスに低分散特性を与える効果があるが、その量が15%を超えると失透傾向が等しく増大する。

TiO2成分は、ガラスの化学的耐久性を向上させるのに有効であり、20%まで含有させることができる。しかし、その最が多くなるとガラスが希色するので、光線透過性能の良好なガラスを得るためには9%以下が好ましい。

No.20. K20 および Cs20 の各成分は、いずれもガラスの均質化を促進する効果があるが、これらの成分の1 様または2 種以上の合計費が 10 %を超えると失透傾向が増大する。

As20a および/または Sb203成分は、ガラスの脱泡剤として用いるが、これらの1 様または2種以上の合計層が2%を超えると失透傾向が増大する。

F成分は、ガラスの液相温度を低下させ、耐失透性を向上させる効果があるが、上記金属元素の1種または2種以上の酸化物の一部または全部と置換した那化物のFとしての合計量が20%を超えると、ガラス溶融の膜、F成分の揮発が多くなり均質なガラスを掲載くなる。

つぎに、本発明にかかる  $B_2O_3$ -  $Lo_2O_3$  -  $Y_2O_3$ - $R^{\parallel}O$  -  $Li_2O$  系の光学ガラスの実施組成例(No.1  $\sim$  No.40)とこれとほぼ同等の光学恒数を有する公知の  $B_2O_3$  -  $Lo_2O_3$  -  $R^{\parallel}O$  系のガラスの比較組成例(No.  $I\sim$  No. VI)とを装一」に、またこれらのガラスの光学恒数( $\Upsilon$ d、Yd)、転移福度(T8) および失透試験結果を装一2に示す。また、装一1に示した本発明の実施例No.17、No.21 およびNo.25 とこれらの実施例に近似しており  $B_2O_3$  -  $Lo_2O_3$  -  $R^{\parallel}O$  系ガラスに  $Li_2O$  のみを添加した比較例No.A、No.BおよびNo.Cのガラスについて、それぞれ、失透試験結果を組成とともに表一3に示す。

表 - 2 および表 - 3 における失透試験結果は、

特開昭60-221338(4)

日金製の50ccポットにガラス試料80gを入れて、 電気が中で名ガラスの溶験性の難易度に応じ、 1100~1350℃の温度で2時間溶験した後、降温し て、各試料を1000℃および 950℃でそれぞれ2時間保温した後、炉外に取り出して失透の有無を 顕敬鏡により観察したもので、その結果、失透が 認められないガラスは○印で、また失透が認められたガラスは×印で示した。

(以下余白)

¥ − 1

(即位:重展%)

			,	,								(現位:斑魚%)
No	8703	Si02	la 203	Y <b>2</b> O3	MgO	CaO	S10	BaO	ZnO	РЬО	Li <sub>2</sub> O	その他の成分
1	30	21	11	6		12		14			1.7	Ne <sub>2</sub> 0 2 K <sub>2</sub> O 1.3 Cs <sub>2</sub> O I
2	47	3	10	2	8	11	16.8				2.2	
3	14	16	1	J		12	4.5	20	10		7.5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4
4	40	14	9	0.3	2	24					2.7	Al2 03 8
5	23	7€	15	2		6		20			8	
6	35				•	4	3	2			3	LaF3 38 YF3 10 (F-15.2)
7	14	23	2	2		10	5	20	10		5	P205 7 A1203 4
8	25	21	13	2		13	13				13	
9	24	22	10	8		12		14			10	
10	41		15	13							4	LeF3 15 CoF2 12 (F=10.2)
31	35	15	15	3		15	11				6	
1	11.6	33.0	15.8					36.6				2102 3.0
12	36	13	· 23	11		10			3	_	•	
13	75	22	9	3	2	2	14		8		3.5	Te2O5 11.5
14	,	36	1	2		3	14	72	.8	7	1.5	2102 4 A1203 0.5

# 特開昭60-221338(5)

(即位:重量%) ·

No	8203	SiO2	Le 202	Y 203	MgO	C=0	210	BaO	ZnO	P60	Li <sub>2</sub> O	その. 佐の 成分
15	34		37	. 6					2		3	SrF2 12 2nF2 4 KF 2 (F=5.6)
16	3	35	4	5			10	16	15	5	1.5	ZrO2 5 A1203 2 No <sub>2</sub> O I As2O3 0.5
17	30	13	78	10		9		2	2		•	2:02 1.3 As203 0.7
18	37	6	27	. 5.5		6		٠,	3		•	ZrOz 3 Gd2O3 4.5
11	43.5	4.0	43.4			7.2						Z:02 1.9
19	9	27	14	6		3	10	20	2		3	Z:02 5 TiO2 I
20	34	6	24.5	13		5.5				•	3	ZrO2 4 Ga2O3 10
21	36	7	30	5		6		4.	. 4		3	2102 5
22	30		30	8					5.8		1.2	Hf0z 11 Ge0z 14
23	33	6	22	16		12		2	2		. 3	Zr02 4
24	10	25	12	. 4	2	2	5	18	8	2	. 2	Z102 5 Ta205 2 Ti02 1.5 Al 203 1 K20 0.5
25	17	18	25	7		8		13			2.2	2rO2 6 WO3 3 A12O3 0.8
26	34.5		30	15			4.3			_	2.2	2:02 2.5 LeF3 9 ZnF2 2.5 (F-2.5)
ш	31.0	9.5	45.0			4.5			3.0			2:02 6.0 Ta205 1.9 As203 0.1
27	35	3	22	18		6				-	1.2	Z:02 7 Ta2O5 7.8

(単位:重量%)

No	B 2O3	SiO <sub>2</sub>	Le 203	. Y 2O3	NgO	CeO	2:0	Ba0	2n0	Р60	Li <sub>2</sub> 0	その他の成分
28	9	24	11	2	2	3	2	20	2	13	2.5	Z:02 6 Ta205 1.5 1i02 1.4 Sb203 0.6
28	15	18	. 20	4.7		3	5	20			2.5	Z:02 6 Ta205 3 TiO2 2.8
Ιά	15	20	25			8		20				2:02 6 Ta20 5 2 TiO2 4
30	2	30	2	1		7		20	2	27	2.5	ZrO2 8 Sb 203 0.5
31	30		16	•					35		2	Ta205 13
32	30	4	45	, 10			1		1.4		1.8	Nb2Os 4
33	30	3	44	9			1	,	4.9		2.1	Ta2Os 2 Nb2Os 4
ν	10	20	26			3		30				TiO <sub>2</sub> 4 Ta 2O <sub>5</sub> 2
34	20	8.5	30	4				3	21		1.5	Te2Os 8 Nb2Os 4
35	37		25	5					5.3		1.2	H1O <sub>2</sub> 1.5 ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15 Mb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 10
36	20	3	20	7					27.9		2.1	Te205 20
37	30		. 40	2				4	2		1.1	ZrOz 5.9 WO3 2 Te 2O5 7 Kb2O 5 6
38	<b>2</b> Q	5	: 33	,				•	20		1.2	2:02 3.8 MO3 6 Nb205 4
Z.	27	.3	41					5				2r0 2 6 WO 3 5 Nb 205 8 Te 205 4
39	30		35	3					5.2		1.3	2:02 3.5 MO2 5 Mb205 17
40	18	5.5	30	7				-	5	3.5	1.2	ZrO2 5 WO3 4 Nb2O5 13.8 Ta2O5 7

# - 2

·特開昭 60-221338 (6)

No	X 7	链数	転移協族	失选試験結果
	Nd	Vα	Tg (°C)	10000
1	1.6220	58.8	565	0
2	1.6278	60.0	563	0
3	1.6302	55.7	444	0
4	1.6310	59.0	565	0
5	1.6309	57.4	504	0
6	1.6352	62.2	490	0
7	1.6342	56.2	495.	0
8	1.6358	56.2	426	0
9	1.6395	56.4	462	0
10	1.6454	61.5	508	0
11	1.6450	58.8	523	0
1	1.650	55.0	683	0
12	1.6601	56.3	564	. 0
13	1.6656	53.2	552	. 0
14	1.6675	47.8	575	0

			_	
No	光章	恒数	転移程度	失透試驗結果
<u> </u>	ηď	Vd	Tg (°C)	10000
15	1.6723	57.9	483	0
16	J. 6720	45.4	558	0
17	1.6869	54.7	558	0
18	1.6887	55.2	548	0
11	1.688	55.9	678	0
19	1.6914	49.8	567	0
20	1.6938	53.8	588	0
21	1.6853	54.5	567	0
22	1.7001	55.0		
23	1.7051	53.5	550	0
24	1.7038	45.6	554	0
25	1.7175	49.8	579	0
26	1.7287	54.7	565	0
ш	1.7300	51.7	670	0
27	1.7336	49.7	633	0

No		恒政	经数据度	失通試験結果
	na ya		Tg (*C)	1 0 0 0 °C
28	1.7341	41.3	539	. 0
29	1.7355	45.7	580	0
IV	1.7333	45.5	685	0
30	1.7326	36.6	510	0
31	1.7438	45.4	513	0
32	1.7558	48.2		
33	1.7585	47.9	595	0
ν	1.7635	40.6	680	0
34	1.7767	41.4	547	0
35	1.7820	35.5		
36	1.7931	42.5	512	0
37	1.8004	431.4	818	0
38	1.8052	40.2	545	0
Ŋ	1.80G4	40.7	670	0
38	1.8167	38.5	595	c
40	1.8450	35.3	580	

(外位:乐量%)

·	<u> </u>	No . 17	No . A	No . 21	No. B	No . 25	No.C
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	30	30	36	36	. 17	17
	SiO2	13	- 13	7	7	18	18
	L a 2 Q 3	28	38	30	35	25	32
<del></del>	Y203	10		5	<del></del>	7	
	C+0	9	9	6	6	8	8
	BaO	2	2	4	4	13	13
	2 n 0	2	2	4			
	Li <sub>2</sub> 0	•	4	. 3	. 3	2.2	2.2
	2:02	1.3	1.3	5	5	6	. 6
	MO3					3	3
···	A 12 03					0.8	0.0
	A 5 2 0 3	0.7	0.7				
	U 4	1.6869	1.6899	1.6953	1.6968.	1.7175	1.7196
	γd	54.7	54.5	. 54.5	54.4	49.8	49.7
失透試験	1000 °C	, •	×	. 0	· ×	0	×
站头	850 °C	0	×	0	×	0	×

表 - 2 にみられるとおり、本発明の実施例のガラスは、所期の光学恒数と良好な耐失透性とを有し、しかも、丁gが従来公知の比較例のガラスよりも低く、その改善効果が著しい。これに対し、比較例のガラスは、耐失透性が良好であるものの、丁gの値が非常に高い。

なお、表 - 3 は、本発明の実施例のガラスにみられるとおり、優れた耐失透性を維持しつつ低 T g 化を図るため B203 - La203 - R<sup>D</sup>O 系ガラス に Li20 のみならず Y203 の2成分を共存させる ことが重要であることを示している。

本発明の上記実施例の光学ガラスは、いずれも、 酸化物、皮酸塩、硝酸塩および非化物等の原料を 適宜選択混合して、これを約 1100 ~ 1350 ℃で 溶融し、十分な攪拌と絶切れを行なった後、適当 な温度に下げて、ブレス成形または鈍込み成形す ることにより容易に製造することができる。

上述のとおり、本発明のガラスは、特定組成域の B203 - Le203 - Y203 - R<sup>1</sup>0 - Li20 系の組成であるため、屈折率 ( Nd ) = 1.62 ~ 1.85 、

アッペ数 ( Vd) = 35 ~ 65 の広範囲に及ぶ光学値数と優れた耐失透性とを有し、しかも、従来のガラスと比較してTgが著しく低く、そのうえ、原料経済性にも優れている。したがって、本発明のガラスは、大量生産が可能であるのみならず、プレス成形において、金型の寿命を飛躍的に向上させることができるので、きわめて有用である。

特許出願人 株式会社 小原光学确子製造所